

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 09203806
PUBLICATION DATE : 05-08-97

APPLICATION DATE : 29-01-96
APPLICATION NUMBER : 08012576

APPLICANT : MITSUBISHI CHEM CORP;

INVENTOR : TAKASAKI RYUICHIRO;

INT.CL. : G02B 5/20 C09D133/02 C09K 3/00 G02F 1/1335 G03F 7/004 G03F 7/028 G03F 7/039

TITLE : NEGATIVE TYPE PHOTOSENSITIVE COMPOSITION FOR COLOR FILTER

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a negative type photosensitive compsn. for color filter which is not affected by oxygen at the time of exposure, has high sensitivity and excellent chemical resistance and makes image formation possible even at a high pigment concn. by incorporating an acrylic resin having a carboxyl group, a photo-acid generating agent, a crosslinking agent having a curing effect by the effect of an acid and pigments.

SOLUTION: This compsn. contains the acrylic resin having the carboxyl group, the photo-acid generating agent, the crosslinking agent having the curing effect by the effect of the acid, the pigments and a solvent. A copolymer of a monomer having the carboxyl group, such as (meth)acrylic acid and meleic (anhydride) and a comonomer copolmeriable therewith is used as the acrylic resin having the carboxyl group. The photo-acid generating agent is a compd. to generate the acid by UV light and includes an org. halogen compd., onium salt, etc. The crosslinking agent having the curing effect by the effect of the acid includes the compds. acted with melamine, benzoguanamine, etc. The pigments include org. pigments, such as barium sulfate and sulfate, etc.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-203806

(43)公開日 平成9年(1997)8月5日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
G 02 B 5/20	1 0 1		G 02 B 5/20	1 0 1
C 09 D 133/02	P G G		C 09 D 133/02	P G G
C 09 K 3/00			C 09 K 3/00	K
G 02 F 1/1335	5 0 5		G 02 F 1/1335	5 0 5
G 03 F 7/004	5 0 3		G 03 F 7/004	5 0 3

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 16 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平8-12576

(22)出願日 平成8年(1996)1月29日

(71)出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72)発明者 落合 為一

神奈川県横浜市青葉区鶴志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72)発明者 高崎 龍一郎

神奈川県横浜市青葉区鶴志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(74)代理人 弁理士 長谷川 曜司

(54)【発明の名称】 カラーフィルター用ネガ型感光性組成物

(57)【要約】

【課題】 露光に対して高感度で重合性に優れ、高濃度
顔料においても硬化し、かつ耐薬品性に優れたカラーフ
ィルター用ネガ型感光性組成物。

【解決手段】 a)カルボキシル基を含有するアクリル
樹脂、b)光酸発生剤、c)酸の作用により硬化作用を
有する架橋剤、d)顔料及びe)溶剤を含有するカラ
ーフィルター用ネガ型感光性組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 a)カルボキシル基を含有するアクリル樹脂、b)光酸発生剤、c)酸の作用により硬化作用を有する架橋剤、d)顔料及びe)溶剤を含有することを特徴とするカラーフィルター用ネガ型感光性組成物。

【請求項2】 a)アクリル樹脂が少なくともスチレンおよび(メタ)アクリル酸をその構成成分とする請求項1記載のカラーフィルター用ネガ型感光性組成物。

【請求項3】 b)光酸発生剤がハロメチル化トリアジンまたはハロメチル化オキサジアゾール化合物である請求項1記載のカラーフィルター用ネガ型感光性組成物。

【請求項4】 c)架橋剤がメラミン樹脂または尿素樹脂である請求項1記載のカラーフィルター用ネガ型感光性組成物。

【請求項5】 d)顔料がアントラキノン、フタロシアニン、ジオキサジンまたはカーボンブラックである請求項1記載のカラーフィルター用ネガ型感光性組成物。

【請求項6】 全固形分中の顔料濃度が25~60%である請求項1記載のカラーフィルター用ネガ型感光性組成物。

【請求項7】 a)アクリル樹脂が樹脂側鎖にエチレン性2重結合を有する請求項1記載のカラーフィルター用ネガ型感光性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、液晶の表示装置または固体撮像素子と組み合わせて用いるカラーフィルターの製造に好適なネガ型感光性組成物である。赤、青、緑の着色パターンおよびブラックマトリックスとなる黒色パターン形成に好適に使用できる。

【0002】

【従来の技術】カラーフィルターは染色法、印刷法、電着法、顔料分散法などによりガラス等の透明基板上に赤、緑、青、などの画素を形成したものが用いられている。また、カラーフィルターのコントラストを向上させるために、着色画像の間にブラックマトリックスと呼ばれる黒色パターンを配置する場合もある。染色法によるカラーフィルターはゼラチンやポリビニルアルコールなどに感光剤として重クロム酸塩を混合した感光性樹脂により画像を形成した後、染色して製造される。多色を同一基板に形成するためには、防染工程が必須であり、工程が複雑になる問題点がある。また、染料を使用しているため耐候性に劣る。感光剤として用いる重クロム酸は公害防止の観点からも問題である。

【0003】印刷法によるカラーフィルターはスクリーン印刷またはフレキソ印刷などの方法で、熱硬化または光硬化インキをガラス基板に転写させる。画像形成、染色が不要であるため工程が簡略である反面、高精細な画像が得られず、インキの平滑性にも問題がある。電着法によるカラーフィルターは、顔料または染料を含んだ浴

に電極をもうけたガラス基板を浸し電気泳動により色相を付着させるものである。平滑性に優れるが、あらかじめ、ガラス基板に電極が必要なため、複雑なパターンを形成させるのが困難である。

【0004】顔料分散法は光硬化性樹脂に顔料を分散させた着色感光性組成物により画像を形成する。高耐熱性、染色がいらないなどの利点があり、また、高精度な画像形成が可能なため現在カラーフィルター製造の主流となっている。しかし、高濃度で顔料を分散させた着色感光性組成物を使用するため光硬化性に劣り感度が低く、また、耐薬品性も低いため作業性において大きな問題点を有している。ブラックマトリックスはガラス基板全体にクロムを蒸着し、エッティング処理により形成するのが一般的である。この方法は、クロムを使用しているため、高コスト、高反射率であり、廃液処理にも問題を有している。このため、黒色顔料を有した感光性組成物でブラックマトリックスを形成する方法が検討されてきているが、着色感光性組成物の場合以上に感度低下が大きく、高濃度に顔料を添加すると画像形成ができなくなる問題を有している。従って、黒色レジストで形成するブラックマトリックスは、顔料濃度を低濃度に抑制しなければならず、コントラストが低下する問題点を有していた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】従来、赤、青、緑、黒等の顔料を分散させた着色感光性組成物でパターン形成を行う場合、顔料により強い光吸収が起こる上に酸素による硬化阻害もうけるため著しく感度が低く、硬化が困難であった。このため、画像を形成するためには長い露光時間が必要であり作業効率が著しく悪く、また、酸素による硬化阻害を防ぐためには感光性組成物膜上にさらに酸素遮断の保護膜を形成する必要があり一層プロセスを複雑にする要因となっていた。

【0006】さらに、このようにして形成された画像は光硬化が十分でないため、耐熱性、耐薬品性に劣り、液晶の配向膜となるポリイミド膜を形成する際には着色画像の保護を必要としていた。また、ブラックマトリックス形成の場合には以上の問題点が、さらに、深刻となるため顔料濃度を抑制する必要性が生じ、コントラストを十分確保できない問題点を有していた。本発明の目的は上記にあげた従来の着色感光性樹脂の問題点を解決し、高感度、耐薬品性に優れたカラーフィルター用ネガ型感光性組成物を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意研究を進めた結果、a)カルボキシル基を含有するアクリル樹脂、b)光酸発生剤、c)酸の作用により硬化作用を有する架橋剤及びd)顔料を含有するカラーフィルター用ネガ型感光性組成物が高感度であり、かつ、耐薬品性にも優れることを見い出し本発明を完成するに至った。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明に用いられる、a) カルボキシル基を含有するアクリル樹脂は、具体的には、(メタ)アクリル酸、(無水)マレイン酸、クロトン酸、イタコン酸、フマル酸、などのカルボキシル基を有するモノマーとこれ等と共重合可能なコモノマーとの共重合体が用いられる。カルボキシル基を有するモノマーと反応性のコモノマーとしては、一般にビニルモノマー等の炭素・炭素二重結合を有するモノマーが使用でき、具体的には、スチレン、 α -メチルスチレン、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、酢酸ビニル、アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド、グリシジル(メタ)アクリレート、アリルグリシジルエーテル、エチルアクリル酸グリシジル、クロトニルグリシジルエーテル、クロトン酸グリシジルエーテル、(メタ)アクリル酸クロライド、ベンジル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、N-メチロールアクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミド、N-メタクリロイルモルホリン、N, N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, N-ジメチルアミノエチルアクリルアミド、などのコモノマーを共重合させたバインダーポリマーが挙げられる。

【0009】なお、カルボキシル基を有するモノマーとして(メタ)アクリル酸以外のモノマーを選択した場合、そのコモノマーとしては、(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリル酸アミド、等の(メタ)アクリル酸誘導体あるいはこれと他のコモノマー混合物が用いられる。得られたアクリル樹脂中の構成比としては、(メタ)アクリル酸とその誘導体の合計量が5~80モル%、好ましくは10~75モル%とすることが望ましい。特に、(メタ)アクリル酸およびスチレンから実質的になるバインダーポリマーが好ましい。

【0010】また、これらの樹脂側鎖にエチレン性2重結合を付加させることもできる。エチレン性2重結合を導入する合成手段として、例えば、特公50-34443、特公50-34444などに記載の方法等が挙げられる。具体的には、アクリル樹脂に含有されるグリシジル基、カルボキシル基あるいは水酸基にグリシジル基、エボキシシクロヘキシル基および(メタ)アクリロイル基を併せ持つ化合物やアクリル酸クロライドなどを反応させる方法が挙げられる。例えば、(メタ)アクリル酸グリシジル、アリルグリシジルエーテル、 α -エチルアクリル酸グリシジル、クロトニルグリシジルエーテル、

(イソ)クロトン酸グリシジルエーテル、(3, 4-エボキシシクロヘキシル)メチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸クロライド、(メタ)アリルクロライドなどの化合物を使用し、カルボキシル基や水酸基を有する樹脂に反応させることにより側鎖に重合基を有する樹脂を得ることができる。エチレン性2重結合は、アクリル樹脂の骨格を形成するモノマー100分子当り2~50個、好ましくは3~45個、特に好ましくは4~40個を有することが望ましい。

【0011】こうして得られたアクリル樹脂のGPCで測定した重量分子量の好ましい範囲は1000~100000である。重量平均分子量が1000以下であると均一な塗膜をえるのが難しく、また、100000を超えると現像性が低下する傾向がある。また、カルボキシル基の好ましい含有量の範囲は酸価で5~200、更に好ましくは10~180である。酸価が5以下であるとアルカリ現像液に不溶となり、また、200を超えると感度が低下することがある。本発明b)光酸発生剤は、紫外光により酸を発生させる化合物であり、有機ハロゲン化合物、オニウム塩、スルホン酸エステル等が挙げられる。これらのなかでは有機ハロゲン化合物が好ましく、特に、ハロメチル化トリアジン、ハロメチル化オキサジアゾール化合物が好ましい。具体的にはハロメチル化トリアジン化合物は一般式(1)で示される。

【0012】

【化1】

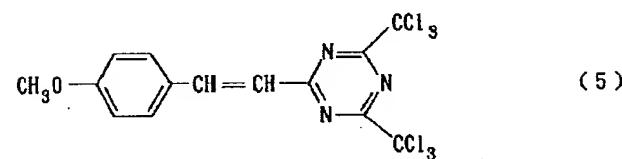
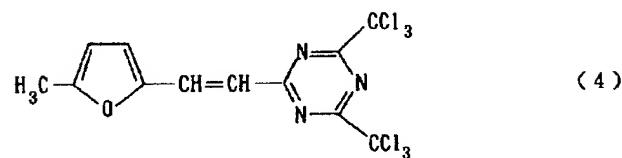
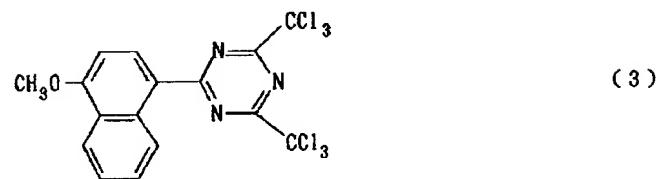
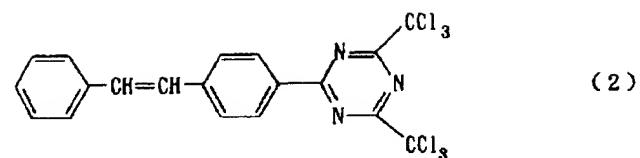


【0013】(式中R¹及びR²は、ハロメチル基であり、Yは炭素数5以上の有機基である。)

ハロメチル基としては、例えばトリクロロメチル基、トリブロモメチル基、ジクロロメチル基、ジブロモメチル基などがあり、炭素数5以上の有機基としては、例えば置換基を有していてもよい、フェニル基、ナフチル基、スチリル基、スチリルフェニル基、フリルビニル基、四級化アミノエチルアミノ基などがある。ハロメチル化トリアジン化合物の具体例としては、以下の式(2)~(23)で示される化合物がある。

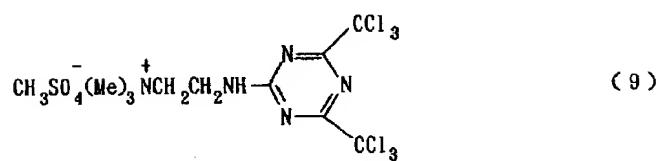
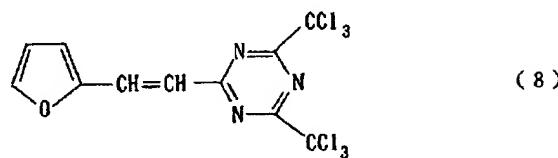
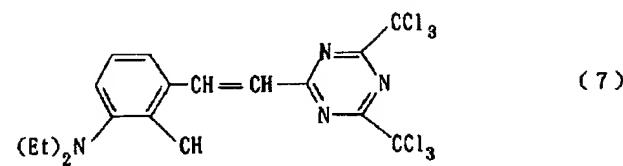
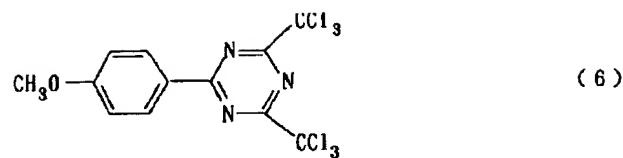
【0014】

【化2】



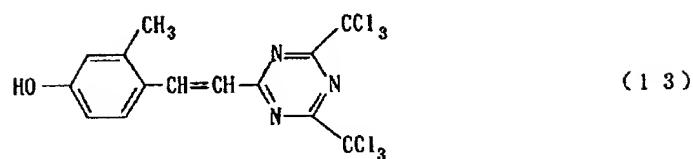
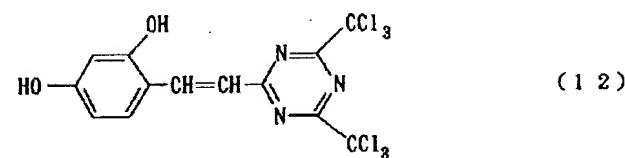
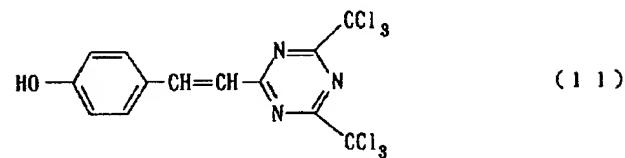
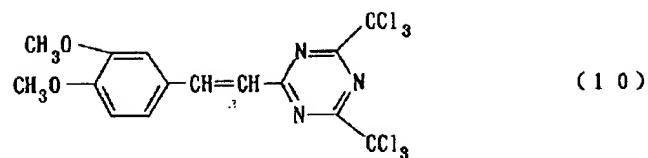
【0015】

【化3】



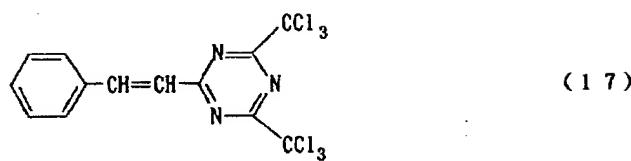
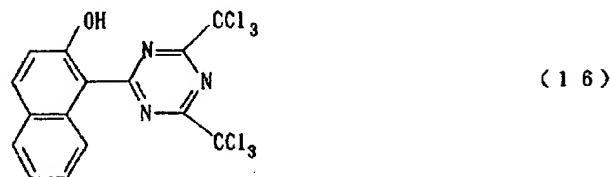
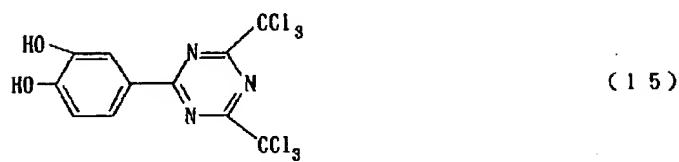
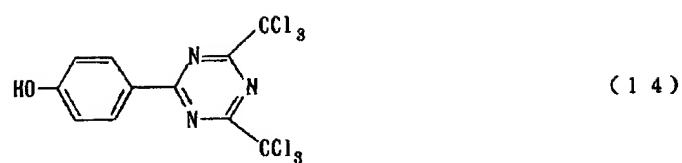
【0016】

【化4】



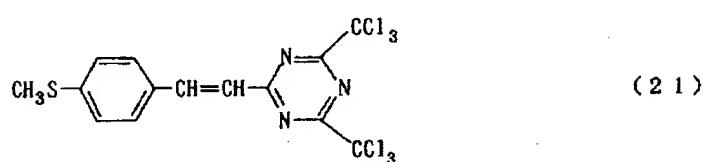
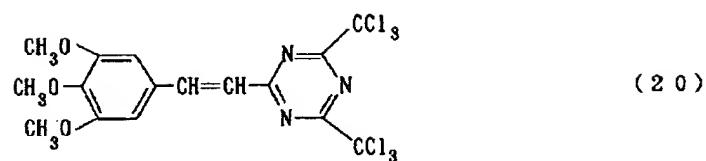
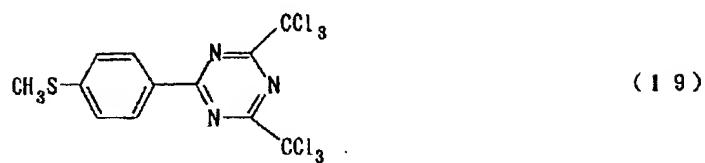
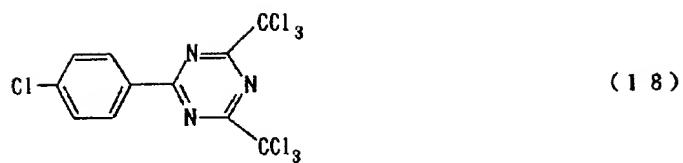
【0017】

【化5】



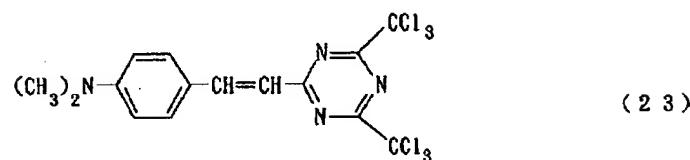
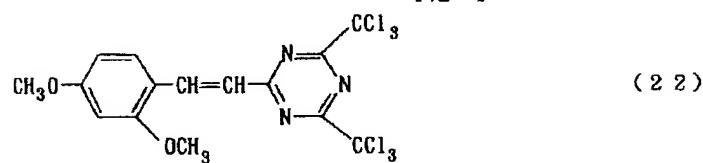
【0018】

【化6】



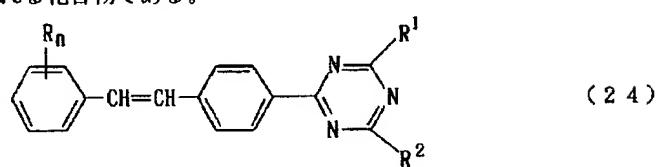
【0019】

【化7】



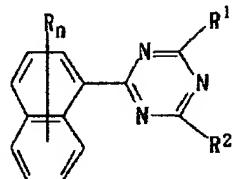
【0020】一般式(1)で示されるハロメチル化トリ
アジン化合物の中でも好ましいものは、以下の一般式
(24)～(26)で示される化合物である。

【0021】
【化8】

【0022】式中R¹ 及びR² は、ハロメチル基であ

り、Rはそれぞれ独立して炭素数1～4のアルキル基ま

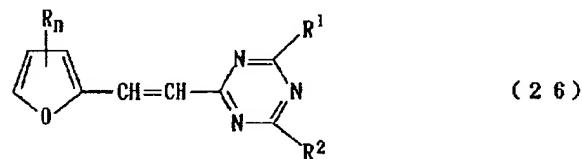
たは炭素数1～4のアルコキシ基であり、nは0～3の整数である。



【0024】式中R¹ 及びR² は、ハロメチル基であり、Rはそれぞれ独立して炭素数1～4のアルキル基または炭素数1～4のアルコキシ基であり、nは0～3の整数である。

【0025】

【化10】



(25)

【0023】

【化9】

(25)

【0026】式中R¹ 及びR² は、ハロメチル基であり、Rはそれぞれ独立して炭素数1～4のアルキル基であり、nは0～1の整数である。一般式(24)～(26)で示される化合物の中でも好ましいものは、R¹ 及びR² がトリクロロメチル基であり、Rの炭素数が1～2であり、一般式(24)、(25)ではnが0～2の整数であり、一般式(26)は0～1の整数である化合物である。ハロメチル化オキサジアゾール化合物は、一般式(27)で示される。

【0027】

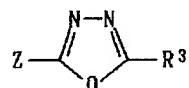
【化11】

(27)

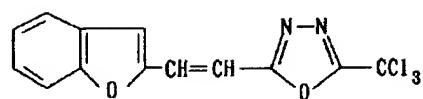
示される化合物がある。

【0029】

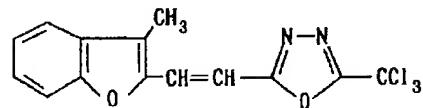
【化12】



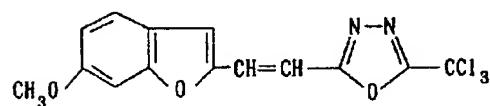
【0028】式中R³ は、ハロメチル基であり、Zは置換基を有していてもよいベンゾフリル基またはベンゾフリルビニル基である。ハロメチル化オキサジアゾール化合物の具体例としては、以下の式(28)～(45)で



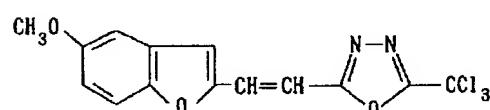
(28)



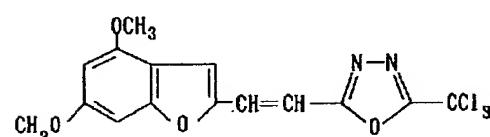
(29)



(30)



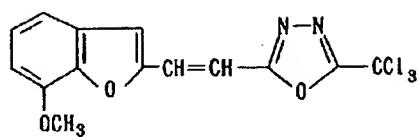
(31)



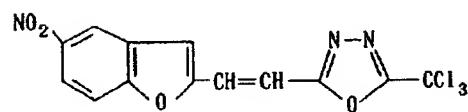
(32)

【0030】

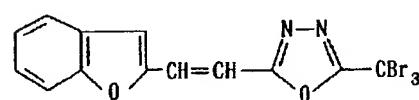
【化13】



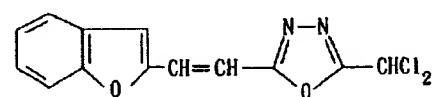
(3 3)



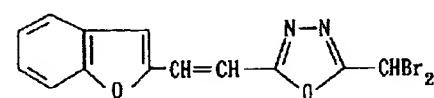
(3 4)



(3 5)



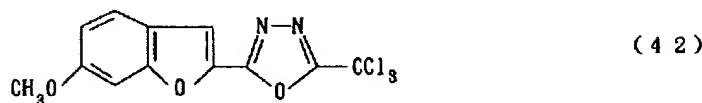
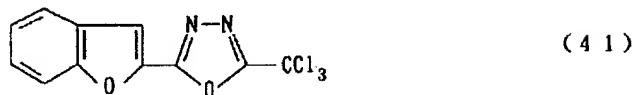
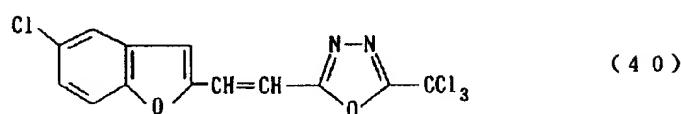
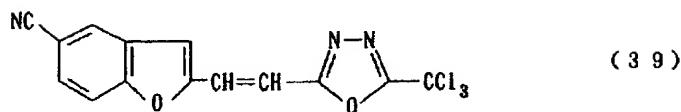
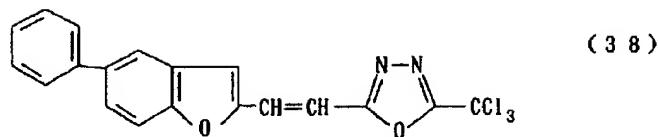
(3 6)



(3 7)

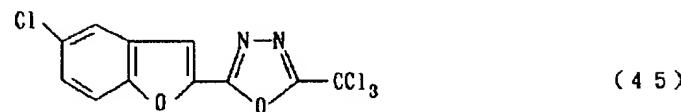
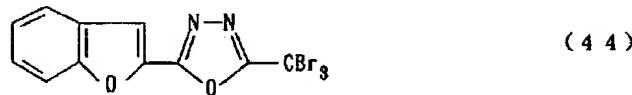
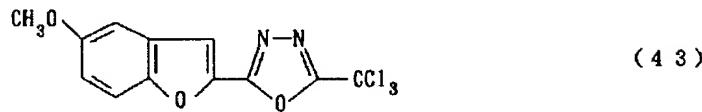
【0031】

【化14】



【0032】

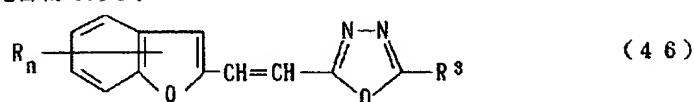
【化15】



【0033】一般式(27)で示されるハロメチル化オキサジアゾール化合物の中でも好ましいのは、以下の一般式(46)で示される化合物である。

【0034】

【化16】



【0035】式中、R³ はハロメチル基であり、R はそれぞれ独立して炭素数1~4のアルキル基または炭素数1~4のアルコキシ基であり、nは0~2の整数である。さらに好ましいのは、R³ がトリクロロメチル基であり、R がそれぞれ独立して炭素数1~2のアルキル基またはアルコキシ基であり、nが0~1の整数である化合物である。本発明c) 酸の作用により硬化作用を有する架橋剤としてはメラミン、ベンゾグアナミン、グリコールウリル又は尿素にホルムアルデヒドを作成させた化合物またはそれらのアルキル変性化合物、エポキシ化合物、レゾール化合物等が挙げられる。

【0036】具体的には、三井サイアナミド社のサイメル（登録商標）300、301、303、350、736、738、370、771、325、327、703、701、266、267、285、232、235、238、1141、272、254、202、1156、1158を、メラミンにホルムアルデヒドを作成させた化合物またはそのアルキル変性物の例である。サイメル（登録商標）1123、1125、1128は、ベンゾグアナミンにホルムアルデヒドを作成させた化合物またはそのアルキル変性物の例である。サイメル（登録商標）1170、1171、1174、1172はグリコールウリルにホルムアルデヒドを作成させた化合物またはそのアルキル変性物の例である。尿素にホルムアルデヒドを作成させた化合物またはそのアルキル変性物の例として三井サイアナミド社のUFR（登録商標）65、300を挙げることができる。

【0037】エポキシ化合物の例として、ノボラックエポキシ樹脂（東都化成社製VDPN-638、701、702、703、704等）、アミンエポキシ樹脂（東都化成社製YH-434等）、ビスフェノールAエポキシ樹脂、ソルビトール（ポリ）グリシジルエーテル、（ポリ）グリセロール（ポリ）グリシジルエーテル、ペンタエリスリトール（ポリ）グリシジルエーテル、トリグリシジルトリスヒドロキシエチルイソシアヌレート、アリルグリシジルエーテル、エチルヘキシルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、フェノールグリシジルエーテル、ラウリルアルコールグリシジルエーテル、アジピン酸グリシジルエーテル、タル酸グリシジルエーテル、ジブロモフェニルグリシジルエーテル、ジブロモネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、グリシジルタルイミド、（ポリ）エチレングリコールグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、グリセリンポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル等を挙げることができる。

【0038】この中で特に好ましい化合物として、分子中に-N(C₂H₅OR)₂ 基を有する化合物（式中、R は水素原子またはアルキル基を示す）が挙げられる。詳

しくは、尿素あるいはメラミンにホルムアルデヒドを作成させた化合物またはそのアルキル変性物が特に好ましい。レゾール化合物の例として、群栄化学社製のPP-3000s、PP-3000A、RP-2978、SP-1974、SP-1975、SP-1976、SP-1977、RP-3973等が挙げられる。

【0039】本発明d) 顔料としては、硫酸バリウム、硫酸鉛、酸化チタン、黄色鉛、ベンガラ、酸化クロム、カーボンブラック、などの無機顔料、アントラキノン系顔料、ペリレン系顔料、ジスアゾ顔料、フタロシアニン顔料、イソインドリン顔料、ジオキサジン顔料、キナクリドン顔料、ペリノン系顔料、トリフェニルメタン系顔料、チオインジゴ顔料などの有機顔料などが挙げられる。これらを単独または混合してちいることができる。これ等顔料の中ではアントラキノン、フタロシアニン、ジオキサジン、カーボンブラックが特に好ましい。

【0040】具体的にカラーインデックス（C. I.）ナンバーでしめす。

C. I. 赤；9、97、122、123、149、168、177、180、192、215、216、217、220、223、224、226、227、228、240
C. I. 青；15、15；6、22、60、64
C. I. 緑；7、36
C. I. 黒；7
C. I. 黄色；20、24、86、93、109、110、117、125、137、138、147、148、153、154、166、168
C. I. オレンジ；36、43、51、55、59、61
C. I. バイオレット；19、23、29、30、37、40、50
C. I. 茶；23、25、26

【0041】これら顔料の平均粒径は0.005~3μmの範囲にあるのが好ましい。より好ましくは0.01~1μmである。平均粒径がこれ以下であるとチクソトロピーがでやすく良好な塗布性が得られず、また、これ以上であると塗膜の透明性に欠けるようになる。このような粒径にするためには、ボールミル、サンドミル、ビーズミル、3本ロール、ペイントシェーカー、超音波などの分散処理が有効である。

【0042】本発明e) の溶剤としては具体的に、ジイソプロピルエーテル、ミネラルスピリット、n-ペントン、アミルエーテル、エチルカプリレート、n-ヘキサン、ジエチルエーテル、イソプロレン、エチルイソブチルエーテル、ブチルステアレート、n-オクタン、パルソル#2、アプロ#18ソルベント、ジイソブチレン、アミルアセテート、ブチルブチレート、アプロシンナー、ブチルエーテル、ジイソブチルケトン、メチルシクロヘキセン、メチルノニルケトン、プロピルエーテル、ドデ

カン、Socal solvent No 1 および No 2、アミルホルメート、ジヘキシルエーテル、ジイソブロピルケトン、ソルベッソ#150、(n, sec, t)-酢酸ブチル、ヘキセン、シェル TS 28 ソルベント、ブチルクロライド、エチルアミルケトン、エチルベンゾネート、アミルクロライド、エチレングリコールジエチルエーテル、エチルオルソホルメート、メトキシメチルペントノン、メチルブチルケトン、メチルヘキシルケトン、メチルイソブチレート、ベンゾニトリル、エチルプロピオネート、メチルセロソルブアセテート、メチルイソアミルケトン、メチルイソブチルケトン、アロピルアセテート、アミルアセテート、アミルホルメート、ビシクロヘキシル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジベンテン、メトキシメチルベンタノール、メチルアミルケトン、メチルイソプロピルケトン、プロピルプロピオネート、プロピレングリコール-*t*-ブチルエーテル、メチルエチルケトン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、エチルセロソルブアセテート、カルビトール、シクロヘキサン、酢酸エチル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、3-メトキシプロピオン酸、3-エトキシプロピオン酸、3-エトキシプロピオン酸メチルエチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸、3-メトキシプロピオン酸プロピル、3-メトキシプロピオン酸ブチル、ジグライム、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールアセテート、エチルカルビトール、ブチルカルビトール、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコール-*t*-ブチルエーテル、3-メチル-3-メトキシプロピオン酸ブチル、トリプロピレングリコールメチルエーテル、3-メチル-3-メトキシプロピルアセテートなどの有機溶剤が挙げられる。溶剤は沸点が100°Cから200°Cの範囲のものを選択するのが好ましい。より好ましくは120°C～170°Cの沸点をもつものである。これらの溶剤は単独もしくは混合して使用される。

【0043】本発明はa) アクリル樹脂100重量部に対し b) 光酸発生剤は0.05重量部～30重量部、好ましくは0.1重量部～20重量部、更に好ましくは0.15重量部～15重量部、c) 酸の作用により硬化する架橋剤は5～200重量部、好ましくは10重量部～170重量部、更に好ましくは15重量部～150重量部、d) 顔料は10重量部～500重量部、好ましく

は15重量部～450重量部、e) 溶剤は200～500重量部、好ましくは250重量部～4500重量部の範囲で含有される。

【0044】b) 光重合開始剤の添加量が上記範囲以下であると十分な感度がえられず、また、上記範囲を超えると、ときに光酸発生剤が析出することがある。c) 酸の作用により硬化する架橋剤が上記範囲以下であると像露光された画線部の架橋密度が十分でなくなり良好な画像が得られにくく、また、上記範囲を超えると乾燥後の感光性組成物膜のベタつきが大きくなり作業性に劣るようになる。d) 顔料の添加量が上記範囲以下であるとカラーフィルター作成に必要な色濃度が出しにくくなり、また、上記範囲を超えると顔料による光吸収が強くなりすぎ、内部光硬化が起らなくなり画像がでなくなる。e) 溶剤の添加量が上記範囲以下であると塗布むらがでやすく膜厚の均一性に欠け、上記範囲を超えると十分な膜厚を得ることができず、また、ピンホールなどの塗布欠陥がでやすくなる。

【0045】本発明にはこれら、必須成分以外に増感剤、顔料分散助剤、塗布性改良剤、現像改良剤、重合禁止剤、可塑剤、難燃剤、などを好適に添加することができる。これらは単独もしくは数種併用することも可能である。本発明の組成物はスピンドルコーター、ロールコーター、カーテンコーター、スクリーン印刷などの公知の方法でガラス基板に塗布される。塗布膜厚は0.3μm～10μmが好ましい。塗布膜を乾燥させるためにコンベクションオーブンまたはホットプレートが使用される。乾燥温度は50°C～150°C、乾燥時間は30秒～60分が好適である。露光は高圧水銀灯が一般的に用いられ、マスクを通して露光し、ポストイクポージャーベーク(PEB)を行うことにより感光性組成物膜に潜像が形成される。PEBには乾燥と同様にコンベクションオーブンまたはホットプレートが使用され、PEB温度は60～150°C、PEB時間は30秒～30分が好適である。その後、未露光部分を溶解させる溶剤で現像することにより画像が形成される。現像液はアセトン、トルエン、MEKなどの有機溶剤も使用可能であるが、環境問題からアルカリ現像液の方が好ましい。一例をあげるならば水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液、炭酸ナトリウム水溶液、炭酸カリウム、アンモニア水、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド水溶液、などが用いられる。現像方法としては、特に制限はなく、パドル法、ディッピング法、スプレー法など公知の方法でおこなうことができる。またブリウエットを採用してもよい。画像形成後現像液の乾燥、感光性組成物膜の硬化を高める目的でポストベーク、後光硬化などを採用してもよい。

【0046】

【実施例】次に、実施例を用いて具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り以下の実施例に限定さ

れるものではない。

合成例-1

酸価200、分子量5000のステレン・アクリル酸樹脂20g、p-メトキシフェノール0.2g、ドデシルトリメチルアンモニウムクロリド0.2g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート40gをフラスコに仕込み(3,4エボキシクロヘキシル)メチルアクリレート7.6gを滴下し100°Cの温度で30時間反応させた。反応液を水に再沈殿、乾燥させて樹脂を得た。KOHによる中和滴定をおこなったところ樹脂の酸価は80であった。

【0047】感光性組成物の調合

a)樹脂10g、b)光酸発生剤0.10g、c)架橋剤5g、d)顔料10g、e)溶剤75gの割合で表-1の組成で感光性組成物液を調合した。

感光性組成物膜の評価

スピニコーターにてガラス基板に塗布し、ホットプレートで80°Cで1分間乾燥した。膜厚は1μであった。このサンプルをマスクを通して高圧水銀燈で像露光した後、ホットプレートで100°C、1分間PEBを行った。0.1%水酸化ナトリウム水溶液に現像温度25°Cで1分間浸漬して感光性組成物パターンを得た。感光性組成物パターンがマスクの画像寸法とおりに仕上がる露光量をもって感光性組成物の感度とした。また、耐薬品試験は現像されたサンプルをさらに200°Cで30分間コンベクションオーブンで熱硬化させたあとN-メチルピロリドンに室温で30分間浸漬させ、感光性組成物膜の状態を目視観察して判定した。

○:変化が認められなかった。

△:一部にはがれが認められた。

【0048】

【表1】

表-1

	樹脂	光酸発生剤	架橋剤	顔料	溶剤
実施例-1	合成例-1	式(5)	MX-101***	赤 177	PGMEA
実施例-2	合成例-1	式(5)	MX-101	緑 7	PGMEA
実施例-3	合成例-1	式(5)	MX-101	青 15.3	PGMEA
実施例-4	合成例-1	式(5)	MX-101	カーボンブラック	PGMEA
実施例-5	合成例-1	式(4)	MX-101	赤 177	PGMEA
実施例-6	合成例-1	式(4)	MX-101	緑 7	PGMEA
実施例-7	合成例-1	式(4)	MX-101	青 15.3	PGMEA
実施例-8	合成例-1	式(4)	MX-101	カーボンブラック	PGMEA
実施例-9	合成例-1	式(30)	MX-101	赤 177	PGMEA
実施例-10	合成例-1	式(30)	MX-101	緑 7	PGMEA
実施例-11	合成例-1	式(30)	MX-101	青 15.3	PGMEA
実施例-12	合成例-1	式(30)	MX-101	カーボンブラック	PGMEA
実施例-13	合成例-1	式(5)	UPR-65***	赤 177	PGMEA
実施例-14	合成例-1	式(5)	UPR-65	緑 7	PGMEA
実施例-15	合成例-1	式(5)	UPR-65	青 15.3	PGMEA
実施例-16	合成例-1	式(5)	UPR-65	カーボンブラック	PGMEA
比較例-1	ノボラック樹脂	式(5)	MX-101	赤 177	PGMEA
比較例-2	ノボラック樹脂	式(5)	MX-101	緑 7	PGMEA
比較例-3	ノボラック樹脂	式(5)	MX-101	青 15.3	PGMEA
比較例-4	ノボラック樹脂	式(5)	MX-101	カーボンブラック	PGMEA
比較例-5	合成例-1	式(5)	PETA**	赤 177	PGMEA
比較例-6	合成例-1	式(5)	PETA	緑 7	PGMEA
比較例-7	合成例-1	式(5)	PETA	青 15.3	PGMEA
比較例-8	合成例-1	式(5)	PETA	カーボンブラック	PGMEA

* ノボラック樹脂 m-クレゾールノボラック樹脂 Mw=5000

** PETA ベンタエリスリトールトリアクリレート

*** MX-101 メラミン樹脂(三和ケミカル社製)

UFR-65 尿素樹脂(三井サイアナミド社製)

【0049】

【表2】

表-2

No.	感度 (mJ/cm ²)	耐薬品性
実施例-1	100	○
実施例-2	150	○
実施例-3	100	○
実施例-4	300	○
実施例-5	100	○
実施例-6	150	○
実施例-7	100	○
実施例-8	300	○
実施例-9	100	○
実施例-10	150	○
実施例-11	100	○
実施例-12	300	○
実施例-13	120	○
実施例-14	170	○
実施例-15	120	○
実施例-16	320	○
比較例-1	画像形成不可	
比較例-2	画像形成不可	
比較例-3	画像形成不可	
比較例-4	画像形成不可	
比較例-5	2000	△
比較例-6	2500	△
比較例-7	2000	△
比較例-8	4000	△

【0050】

【発明の効果】表-2の実施例の如く、本発明の感光性組成物は露光時に酸素の影響を受けず高感度で、耐薬品性に優れ、高顔料濃度であっても画像形成が可能である。本発明の感光性組成物は赤、青、緑の着色画像ばかり

りでなく、ブラックマトリックスとなる黒色パターンも形成できる。従って、本発明の感光性組成物を用いることにより、高精度、高品位、低成本で液晶ディスプレー用カラーフィルターを製造することができる。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁶

G 0 3 F 7/028
7/039

識別記号 庁内整理番号

F I
G 0 3 F 7/028
7/039

技術表示箇所